WO 2005/007571

1

#### 明細書

カーボンナノチューブ製造装置及びカーボンナノチューブ製造方法

### 5 技術分野

本発明は、カーボンナノチューブ製造装置及びカーボンナノチューブ製造方法に関する。

### 背景技術

15

10 近年、カーボンナノチューブは、FED (Field Emission Display) 電極、コンデンサ電極、電池の電極等の各種電極材料、及び水素吸蔵機能材料などとして大きく注目されている。

特に、導電性の基板上にカーボンナノチューブが垂直に立てられて配置されていると、カーボンナノチューブは、その直径が極めて小さいので、電界を加えることによりその先端に電界が集中し、電子がカーボンナノチューブの先端部に引き寄せられ、その先端部から電子が容易に放出される。さらに、導電性基板の電気抵抗が小さいと、放出により不足する電子が容易に供給されて電子放出量が増加し、電子放出が持続しやすくなる。

従来、基板上にカーボンナノチューブを垂直に配向成長させる方法として、表 20 面に鉄系触媒を蒸着したシリコン基板をメタノール、エタノール等のアルコール 溶液内に浸漬した状態で加熱することにより、高配向性カーボンナノチューブを 析出・成長させる方法が知られている(例えば、特許文献、特開2003-12312号公報参照。)。

しかしながら、上記特許文献の場合、アルコール溶液内にシリコン基板を浸漬 25 した状態で、シリコン基板を約900℃に加熱し、カーボンナノチューブを合成 、成長させるため、アルコール溶液の温度を沸点未満に保持する必要がある。特 に、アルコール溶液を多量に使用するので、気化したアルコールが空気と混合す ることによる爆発、炎上を防止するために、カーボンナノチューブの合成装置の 維持、管理には注意を払う必要があった。また、シリコン基板の表面における温 度勾配に基づき、カーボンナノチューブの成長方向がコントロールされるので、 配向性よく成長させるためにはその温度管理を適正に行う必要があった。

本発明の課題は、より維持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブ を製造するカーボンナノチューブ製造装置及びカーボンナノチューブ製造方法を 提供することである。

## 発明の開示

20

上記の課題を解決するため、本発明のカーボンナノチューブ製造装置は、

複数のカーボンナノチューブ (4) を成長基板 (50、55) に略垂直に配向 10 成長させる配向成長手段 (例えば、配向成長装置300) を備えるカーボンナノ チューブ製造装置 (1000、2000) において、

前記配向成長手段は、

所定の炭素含有化合物の気化ガスをイオン化するイオン化手段(例えば、マイナスイオン発生器10)と、

15 電界を発生する電界発生手段(例えば、電界発生器20)と、

前記電界発生手段により発生された電界内に配置される前記成長基板を加熱する加熱手段(例えば、高周波加熱器30)と、を備え、

前記イオン化手段によりマイナスの電荷にチャージされた前記炭素含有化合物の気化ガスを、前記電界発生手段により発生された電界内を通過させることにより、前記炭素含有化合物の気化ガスを前記成長基板に接触させるように構成したことを特徴とする。

本発明のカーボンナノチューブ製造装置によれば、カーボンナノチューブ製造装置は、イオン化手段によりイオン化された所定の炭素含有化合物の気化ガスを、電界発生手段により発生させた電界内を通過させることにより、その炭素含有化合物の気化ガスを成長基板に接触させる。この際、成長基板は加熱手段により加熱されているので、成長基板に接触した炭素含有化合物の気化ガスはその熱により反応性が高められ、水と水素と炭素に熱分解されて、その炭素でカーボンナノチューブが形成される。そして、形成されたカーボンナノチューブは電界の作用により電界の向きに配向成長されるので、配向性よくカーボンナノチューブを

製造することができる。

従って、従来のアルコール溶液にシリコン基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

5 また、本発明のカーボンナノチューブ製造装置において、

前記成長基板は、シリコン又はシリコン化合物を有するシリコン層(例えば、シリコン膜 2、シリコン基板 5)の表面に触媒膜(3)が形成された基板であることが好ましい。成長基板が、シリコン又はシリコン化合物を有するシリコン層の表面に触媒膜が形成された基板であれば、好適にカーボンナノチューブを配向成長させることができる。

ここで、シリコンやシリコン化合物は、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料であるので、カーボンナノチューブを好適に成長させることができる。なお、シリコン層を構成する材料としては、シリコン(Si)及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン(SiC)などがある。

15 また、触媒膜とは、カーボンナノチューブが配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。なお、触媒膜としては、鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等の材料を用いることができる。

また、本発明のカーボンナノチューブ製造装置において、

前記イオン化手段は、マイナスイオン発生器(10)を備え、

20 前記マイナスイオン発生器により、前記炭素含有化合物の気化ガスに電子を付与し、前記炭素含有化合物の気化ガスをマイナスの電荷にチャージするようにしてもよい。イオン化手段がマイナスイオン発生器であれば、マイナスイオン発生器により、炭素含有化合物の気化ガスに電子を付与し、炭素含有化合物の気化ガスをマイナスの電荷にチャージすることができるので、より確実に炭素含有化合物の気化ガスをマイナスの電荷にチャージし、イオン化することができる。

また、本発明のカーボンナノチューブ製造装置において、

所定の金属基板(1)の表面に成長膜(例えば、シリコン膜2)を形成し、前 記成長膜の表面に触媒膜(3)を形成して前記成長基板を形成する成長基板形成 手段(例えば、成長膜形成装置100と触媒膜形成装置200)と、 前記配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、前記成長膜を除去する成長膜除去手段(例えば、成長膜除去装置400)と、

前記金属基板を熔解し、前記金属基板の表面に配設された前記カーボンナノチューブの一端部(4a)を前記金属基板に埋設し、その後、前記金属基板を固化させる基板形成手段(例えば、基板形成装置500)と、

を備えるようにしてもよい。

10

15

20

カーボンナノチューブ製造装置において、成長基板形成手段により所定の金属 基板の表面に成長膜を形成するとともに、その成長膜の表面に触媒膜を形成して 成長基板を形成し、配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、成長膜除去手段により成長膜を除去し、基板形成手段により金属基板を熔解し、金属基板の表面に配設されたカーボンナノチューブの一端部をその金属基板に埋設し、その後、その金属基板を固化させることによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

つまり、製造された複数のカーボンナノチューブは、その一端部が金属基板に 埋設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全てのカーボ ンナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

ここで、金属基板とは、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼などの金属により構成される基板である。

また、成長膜とは、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料により構成された薄膜である。なお、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料としては、シリコン(Si)及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン(SiC)などがある。

このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによっては、殆ど全 てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界が カーボンナノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高 効率に電子を放出することができる。そして、抵抗値が低く、電流が流れやすく なって、電子の放出効率を向上させることができる。

また、カーボンナノチューブの一端部が金属基板に埋設されているので、カーボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなって、カーボンナノチ

ューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが抜け落ちる可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

また、本発明のカーボンナノチューブ製造装置において、

シリコン基板(5)の表面に触媒膜(3)を形成して前記成長基板を形成する 成長基板形成手段(例えば、触媒膜形成装置200)と、

前記配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、熔解した金属内に、前記カーボンナノチューブの先端部(4b)を挿入し、その後、前記金属を固化させて金属基板(1A)を形成する金属基板形成手段(例えば、基板形成装置550)と、

10 前記カーボンナノチューブを前記シリコン基板から分離する分離手段(例えば、基板分離装置600)と、

を備えるようにしてもよい。

15

20

カーボンナノチューブの製造装置が、成長基板形成手段によりシリコン基板の表面に触媒膜を形成して成長基板を形成し、配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、金属基板形成手段により、熔解した金属内にカーボンナノチューブの先端部を挿入し、その後、その金属を固化させて金属基板を形成し、分離手段によりカーボンナノチューブをシリコン基板から分離することによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

つまり、製造された複数のカーボンナノチューブは、その先端部が金属基板に 埋設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全でのカーボ ンナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

ここで、シリコン基板とは、カーボンナノチューブを好適に成長させるシリコン材料により構成された基板である。なお、カーボンナノチューブを好適に成長させるシリコン材料としては、シリコン(Si)及びシリコン化合物、例えば、

25 炭化シリコン (SiC) などがある。

また、金属基板を構成する金属は、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼などである。 ---

また、カーボンナノチューブの先端部が金属基板に埋設されているので、カーボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなって、カーボンナノチ

ューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが抜け落ちる可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

また、シリコン基板上に配向成長させたカーボンナノチューブを金属基板に移 植することにより、シリコン基板を再利用することができるので、高価なシリコ ン基板を複数回に渡って使用することができることとなって、製造コストを抑え ることができる。

また、本発明の第1形態のカーボンナノチューブの製造方法は、

所定の金属基板の表面に成長膜を形成する成長膜形成工程(例えば、成長膜形成装置100、ステップS102)と、

10 前記成長膜形成工程により形成された前記成長膜の表面に所定の触媒からなる 触媒膜を形成する触媒膜形成工程(例えば、触媒膜形成装置200、ステップS 103)と、

前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長膜を介して前記金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程(例えば、配向成長装置300、ステップS104)と、

前記成長膜を除去し、前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナ ノチューブを前記金属基板の表面に配設する成長膜除去工程(例えば、成長膜除 去装置400、ステップS105)と、

20 前記金属基板を熔解し、前記金属基板の表面に配設された前記カーボンナノチューブの一端部を前記金属基板に埋設し、その後、前記金属基板を固化させる基板形成工程(例えば、基板形成装置500、ステップS106)と、

を備えることを特徴とする。

本発明の第1の形態のカーボンナノチューブの製造方法によれば、カーボンナ ノチューブの製造方法における成長膜形成工程により所定の金属基板の表面に成 長膜が形成され、触媒膜形成工程により成長膜の表面に触媒膜が形成され、配向 成長工程により触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを 触媒反応させて、成長膜を介して金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノ チューブが配向成長され、成長膜除去工程により成長膜が除去されてカーボンナ

25

ノチューブが金属基板の表面に配設され、基板形成工程によりカーボンナノチューブの一端部が熔解された金属基板に埋設され、その後、金属基板が固化される ことによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

つまり、触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒 反応させて、金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長 させて、カーボンナノチューブを製造することができるので、従来のアルコール 溶液に基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維 持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

また、製造された複数のカーボンナノチューブは、その一端部が金属基板に埋 10 設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全てのカーボン ナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

ここで、成長膜とは、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料により構成された薄膜である。なお、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料としては、シリコン(Si)及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン(SiC)などがある。

また、触媒膜とは、カーボンナノチューブが配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。なお、触媒膜としては、鉄、酸化鉄、コパルト、ニッケル等の材料を用いることができる。

このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによっては、殆ど全 20 てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界が カーボンナノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高 効率に電子を放出することができる。つまり、抵抗値が低く、電流が流れやすく なって、電子の放出効率を向上させることができる。

また、カーボンナノチューブの一端部が金属基板に埋設されているので、カーボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなって、カーボンナノチューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが抜け落ちる可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

また、本発明の第2の形態のカーボンナノチューブの製造方法は、

所定の成長基板の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成工程

(例えば、触媒膜形成装置200、ステップS202)と、

前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定 の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長基板の表面に略垂直 に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程(例えば、配向成 長装置300、ステップS203)と、

所定の金属基板を熔解し、熔解した前記金属基板内に、前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの先端部を挿入し、その後、前記金属基板を固化させるカーボンナノチューブ植設工程(例えば、基板成長装置(カーボンナノチューブ植設装置550、ステップS204)と、

10 前記カーボンナノチューブを前記成長基板から分離する基板分離工程(例えば 、基板分離装置600、ステップS205)と、

を備えることを特徴とする。

本発明の第2の形態のカーボンナノチューブの製造方法によれば、カーボンナノチューブの製造方法における触媒膜形成工程により所定の成長基板の表面に触媒膜が形成され、配向成長工程により触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、成長膜を介して金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長され、基板形成工程によりカーボンナノチューブの先端部が熔解された金属基板に挿入され、その後、金属基板が固化され、基板分離工程により、カーボンナノチューブが成長基板から分離されることによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

つまり、触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒 反応させて、成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長 させて、カーボンナノチューブを製造することができるので、従来のアルコール 溶液に基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維 持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

また、製造された複数のカーボンナノチューブは、その先端部が金属基板に埋設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全てのカーボンナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

ここで、成長基板とは、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料により

構成された基板である。なお、カーポンナノチューブを好適に成長させる材料としては、シリコン(Si)及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン(SiC)などがある。

また、触媒膜とは、カーポンナノチューブが配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。なお、触媒膜としては、鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等の材料を用いることができる。

このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによっては、殆ど全てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界がカーボンナノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高効率に電子を放出することができる。つまり、抵抗値が低く、電流が流れやすくなって、電子の放出効率を向上させることができる。

また、カーボンナノチューブの先端部が金属基板に埋設されているので、カーボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなって、カーボンナノチューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが抜け落ち - る可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

また、成長基板上に配向成長させたカーボンナノチューブを金属基板に移植することにより、成長基板を再利用することができるので、高価なシリコンなどからなる成長基板を複数回に渡って使用することができることとなって、製造コストを抑えることができる。

20 また、本発明の第3の形態のカーボンナノチューブの製造方法は、 所定の成長基板の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成工程 (例えば、触媒膜形成装置200、ステップS302)と、

前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程(例えば、配向成長装置300、ステップS303)と、

一 前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの先端部側 に所定の金属膜の層を蒸着する金属膜蒸着工程(例えば、金属膜蒸着装置700 、ステップS304)と、 前記金属膜蒸着工程により形成された前記金属膜に、所定の金属層を形成する 金属層形成工程(例えば、金属層メッキ装置800、ステップS305)と、 前記カーポンナノチューブを前記成長基板から分離する基板分離工程(例えば 、基板分離装置600、ステップS306)と、

5 を備えることを特徴とする。

25

本発明の第3の形態のカーボンナノチューブの製造方法によれば、カーボンナノチューブの製造方法における触媒膜形成工程により所定の成長基板の表面に触媒膜が形成され、配向成長工程により触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、成長膜を介して金属基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長され、金属膜蒸着工程によりカーボンナノチューブの先端部側に所定の金属膜の層が蒸着され、金属層形成工程により金属膜に所定の金属層が形成され、基板分離工程によりカーボンナノチューブが成長基板から分離されることによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

15 つまり、触媒膜を構成する触媒と、所定の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒 反応させて、成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブが配向成長 させて、カーボンナノチューブを製造することができるので、従来のアルコール 溶液に基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維 持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

20 また、製造された複数のカーボンナノチューブは、その先端部が金属基板に埋設されて、金属基板の表面に略垂直に植設されてなるので、殆ど全てのカーボンナノチューブがその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。

ここで、成長基板とは、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料により 構成された基板である。なお、カーボンナノチューブを好適に成長させる材料と しては、シリコン(Si)及びシリコン化合物、例えば、炭化シリコン(SiC)などがある。

また、触媒膜とは、カーボンナノチューブが配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。なお、触媒膜としては、鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等の材料を用いることができる。

このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによっては、殆ど全てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界がカーボンナノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高効率に電子を放出することができる。つまり、抵抗値が低く、電流が流れやすくなって、電子の放出効率を向上させることができる。

また、カーボンナノチューブの一端部は金属基板の金属膜に埋設されているので、カーボンナノチューブが金属基板の内部で固定されることとなって、カーボンナノチューブと金属基板との間の固定力が増加して、カーボンナノチューブが 抜け落ちる可能性が少なくなり、耐久性が向上する。

10 また、成長基板上に配向成長させたカーボンナノチューブを金属基板(金属膜、金属層)に移植することにより、成長基板を再利用することができるので、高価なシリコンなどからなる成長基板を複数回に渡って使用することができることとなって、製造コストを抑えることができる。

また、本発明のカーボンナノチューブの製造方法において、

15 前記基板分離工程において、前記成長基板から分離した前記カーボンナノチューブを配向成長させる第2の配向成長工程(例えば、配向成長装置300によりカーボンナノチューブを配向成長させた図18(b)、(d)の工程)と、

前記第2の配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの側面および前記カーボンナノチューブの後端部が埋設される前記金属膜の表面に、

20 所定の金属層を形成する第2の金属層形成工程(例えば、金属層メッキ装置80 0により金属層を形成させた図18(c)、(e)の工程)と、

前記第2の金属層形成工程により形成され積層された前記金属層を、前記カーボンナノチューブが配向成長した方向と交わる方向に切断し、所定の厚みの切断片を形成する金属層スライス工程(例えば、図18(g)の工程)と、

25 前記金属層スライス工程により形成された前記切断片の金属層を、前記カーボンナノチューブが配向成長した方向に所定量除去し、前記カーボンナノチューブ を所定量露出する金属層除去工程(例えば、図18(h)、(i)の工程)と、を備えるようにしてもよい。

カーボンナノチューブの配向成長と、金属層の形成を繰り返すなどして積層し

20

25

形成した金属層が、金属層スライス工程によりカーボンナノチューブが配向成長した方向と交わる方向に切断されて、所定の厚みを有する切断片がとり出され、金属層除去工程によりその切断片の金属層が、カーボンナノチューブが配向成長した方向に所定量除去され、カーボンナノチューブが所定量露出されることによって、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

特に、基板分離工程において形成された、金属膜(金属層)に配設されたカーボンナノチューブをもとに、カーボンナノチューブを配向成長することにより、 高価なシリコンなどからなる成長基板を使用することなく、カーボンナノチューブを製造することができ、製造コストを抑えることができる。

10 また、本発明のカーボンナノチューブの製造方法において、 前記配向成長工程は、

所定の炭素含有化合物の気化ガスをイオン化するイオン化工程(例えば、第1の工程)と、

前記イオン化工程により、イオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスに電 界を作用させる電界作用工程(例えば、第2の工程)と、

前記金属基板又は前記成長基板を加熱する加熱工程(例えば、第3の工程)と、を備え、

前記電界作用工程において、イオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスに 電界を作用させることで、前記炭素含有化合物の気化ガスを前記金属基板又は前 記成長基板に接触させて、前記金属基板又は前記成長基板の表面に略垂直に複数 のカーボンナノチューブを配向成長させるようにしてもよい。

カーボンナノチューブ製造方法における配向成長工程において、イオン化工程によりイオン化された所定の炭素含有化合物の気化ガスに対し、電界作用工程により電界を作用させることにより、所定の炭素含有化合物の気化ガスを、加熱工程により加熱した前記金属基板又は前記成長基板に接触させて、金属基板又は成長基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる。

つまり、イオン化された所定の炭素含有化合物の気化ガスは、電界によるクーロンカの作用により加熱された金属基板又は成長基板に接触させられることにより、カーボンナノチューブを形成させるように反応させられる。また、形成され

たカーボンナノチューブは電界の作用により電界の向きに配向成長されるので、 配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

## 図面の簡単な説明

25

5 図1は、本発明にかかる第1の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置を示すプロック図である。

図 2 は、本発明にかかるカーボンナノチューブの製造装置における配向成長装置を示す模式図である。

図3は、本発明にかかる第1の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製 10 造方法の製造工程を示すフロー図である。

図4は、図3の各ステップに対応する説明図である。

図5は、配向成長装置におけるマイナスイオン発生器を示す模式図である。

図6は、配向成長装置における電界発生器を示す模式図である。

図7は、配向成長装置における高周波加熱器を示す模式図である。

15 図8は、カーボンナノチューブの配向成長の説明図である。

図9は、本発明にかかる第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置を示すプロック図である。

図10は、本発明にかかる第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブの 製造方法の製造工程を示すフロー図である。

20 図11は、図10の各ステップに対応する説明図である。

図12は、本発明にかかる第2の実施の形態の別の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造工程の説明図である。

図13は、カーボンナノチューブが金属基板の両面側に貫通して突出する部材の説明図であり、図13(a)は、突出前の状態、図13(b)は、突出後の状態である。

図14は、図13(b)のカーボンナノチューブ含有部材の利用についての説明図である。

図15は、本発明にかかる第3の実施の形態におけるカーボンナノチューブの 製造装置を示すプロック図である。 図16は、本発明にかかる第3の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法の製造工程を示すフロー図である。

図17は、図16の各ステップに対応する説明図である。

図18は、本発明にかかる第4の実施の形態におけるカーボンナノチューブの 製造方法の製造工程を示す説明図である。

図19は、本発明にかかる第4の実施の形態におけるカーボンナノチューブの 製造方法の製造工程を示す説明図である。

# 発明を実施するための最良の形態

10 以下、本発明の実施の形態を図1から図19に基づいて説明する。

[第1の実施の形態]

図1は、本発明の第1の実施の形態におけるカーボンナノチューブ製造装置を示すプロック図である。

図1に示されるように、カーボンナノチューブ製造装置1000は、金属基板1の表面に成長膜であるシリコン層としてのシリコン膜2を形成する成長膜形成装置100と、そのシリコン膜2の表面に触媒膜3を形成する触媒膜形成装置200と、触媒膜3の触媒作用を利用し、シリコン膜2を介して金属基板1に複数のカーボンナノチューブ4…を配向成長させる配向成長装置300と、シリコン膜2を除去し、カーボンナノチューブ4…を金属基板1の表面に配設する成長膜除去装置400と、金属基板1を熔解し、金属基板1の表面に配設されたカーボンナノチューブ4…の一端部4aを金属基板1に埋設し、カーボンナノチューブ4…を金属基板1に植設する基板形成装置500等により構成されている。

成長膜形成装置100は、例えば、蒸着化装置であり、金属基板1の表面に成 25 長膜としてのシリコン膜2を形成する装置である。

金属基板1は、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼などの導電 性物質により構成される板状部材である。

成長膜形成装置100により金属基板1の表面に形成されるシリコン膜2は、例えば、n型シリコンが数nm~数百nmの厚さに蒸着されて形成される薄膜で

ある。

20

25

この成長膜とは、後述するカーボンナノチューブ4…が好適に成長するため に形成される膜である。なお、カーボンナノチューブ4…を好適に成長させる 材料としては、シリコン(Si)の他、炭化シリコン(SiC)などがある。

5 触媒膜形成装置200は、例えば、真空蒸着装置、分子線蒸着(MBE)装置、イオンプレーティング装置、イオンピーム蒸着装置、スパッタリング装置、メッキ装置であり、金属基板1の表面に形成されたシリコン膜2の表面に触媒膜3を形成して、成長基板50を形成する装置である。

触媒膜形成装置200によりシリコン膜2の表面に形成される触媒膜3は、例10 えば、鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等が数nm~数百nmの厚さに蒸着されて形成される薄膜である。

この触媒膜3を構成する鉄、酸化鉄、コバルト、ニッケル等は、後述するカーボンナノチューブ4…が形成され、配向成長する際に必要な物質であり、その成長を促進させる物質である。

15 配向成長装置300は、成長基板50に複数のカーボンナノチューブ4…を 配向成長させる装置であり、シリコン膜2を介して金属基板1に複数のカーボン ナノチューブ4…を配向成長させる。

配向成長装置300は、図2に示されるように、内部空間が接続部303を介して連通している第1室301と第2室302を備え、第1室301に備えられるイオン化手段としてのマイナスイオン発生器10と、第2室302に備えられる電界発生手段としての電界発生器20と、加熱手段としての高周波加熱器30等を有している。

マイナスイオン発生器10は、直流電源11と、直流電源11の負極に接続されたマイナス高圧電極12と、直流電源11の正極に接続された接地電極13とにより構成されている。

マイナス高圧電極12と接地電極13とは所定の間隔をあけて対向するように 配置されている。また、直流電源11の正極と接地電極13の間にアース14が 備えられている。

マイナスイオン発生器10は、直流電源11から供給される直流電流により、

マイナス高圧電極12と接地電極13の間に直流電圧が加えられることによって、マイナス高圧電極12から接地電極13へ向けて電子を放出する。

電界発生器20は、直流電源21と、直流電源21の負極に接続されたカソード電極22と、直流電源21の正極に接続されたアノード電極23とにより構成されている。

カソード電極22とアノード電極23とは所定の間隔をあけて対向するように配置されている。

電界発生器20は、直流電源21から供給される直流電流により、カソード電極22とアノード電極23の間に直流電圧が加えられることによって、アノード電極23の上面からカソード電極22の下面へ向かう電界を発生させる。

また、アノード電極23は、後述するように、高周波加熱器30により加熱される加熱部の機能を兼ね備えており、磁性物質と導電性物質とが積層あるいは混合された材料で形成されている。

また、アノード電極23は、後述するように、成長基板50を載置する試料台 15 としての機能を兼ね備えており、アノード電極23におけるカソード電極22に 対向する面に成長基板50が載置される。

高周波加熱器30は、高周波電源31と、高周波電源31に接続されたコイル32とにより構成されている。

高周波加熱器30は、高周波電源31によって供給される交流電流により、コ20 イル32に交流電圧を加えることによって、コイル32に交流磁界を発生させるとともに、コイル32の周囲に高周波数の電磁波を発生する。

この高周波加熱器30のコイル32は、電界発生器20のアノード電極23の下面側であるカソード電極22に対する反対側において、コイル32の中心軸をアノード電極23の下面に垂直な向きに配置されている。この位置に配置されたコイル32において発生した電磁波は、加熱部としてのアノード電極23に照射されるようになっている。

アノード電極23に照射された電磁波は、アノード電極23に含まれる磁性物質により、その電磁波の磁束が集められることでその磁束が高速に変化する。磁束が高速に変化することに伴い、アノード電極23に含まれる導電性物質に渦電

流が発生する。この渦電流がアノード電極23に流れることにより、アノード電極23にはジュール熱による熱が発生し、アノード電極23の温度が上昇する。

成長膜除去装置400は、例えば、エッチング装置であり、エッチング装置内 に貯留されたシリコン溶解液中に浸漬されたシリコン成分を溶解する装置である 。シリコン溶解液はシリコンを選択的に溶解する液である。

成長膜除去装置400は、シリコン膜2を溶解することで、シリコン膜2の表面のカーボンナノチューブ4…を金属基板1の表面に配設する。

基板形成装置500は、例えば、基板を加熱し熔解したり、熔解した基板を冷却し固化させたりする装置である。

10 基板形成装置500は、金属基板1を熔解し、金属基板1の表面に配設された カーボンナノチューブ4…の一端部4aを所定の深さにまで沈み込ませた後、 金属基板1を冷却し固化させて、カーボンナノチューブ4…を金属基板1に植 設する。

次に、カーボンナノチュープ製造装置1000におけるカーボンナノチューブ 15 の製造方法について説明する。

図3は、本発明の第1の実施の形態におけるカーボンナノチューブ製造方法の 製造工程を示すフロー図であり、図4は、図3の各製造工程(ステップ)に対応 する説明図である。

図3に示されるように、第1の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法は、主に、金属基板1を用意する金属基板準備工程(ステップS101)と、金属基板1の表面に成長膜としてのシリコン膜2を形成する成長膜形成工程(ステップS102)と、形成されたシリコン膜2の表面に触媒膜3を形成する触媒膜形成工程(ステップS103)と、形成された触媒膜3を構成する触媒粒子を核として取り込みつつ、シリコン膜2を介して金属基板1の表面にカーボンナノチューブ4…を配向成長させる配向成長工程(ステップS104)と、シリコン膜2を除去しカーボンナノチューブ4…を金属基板1の表面に配設する成長膜除去工程(ステップS105)と、金属基板1を熔解し、金属基板1の表面に配設されたカーボンナノチューブ4…の一端部4aをその熔解した金属基板1に埋設し、その後、その金属基板1を固化させる基板形成工程(ステップS

106)と、の6工程(6ステップ)により構成されている。

ステップS101における金属基板準備工程は、図4(a)に示されるように、カーボンナノチューブ4・・・を形成する金属基板1の準備を行う工程である。

ステップS102における成長膜形成工程は、図4(b)に示されるように、

5 成長膜形成装置100により、金属基板1の表面に成長膜としてのシリコン膜2 を形成する工程である。

ステップS 103 における触媒膜形成工程は、図 4 (c) に示されるように、 触媒膜形成装置 200 により、シリコン膜 2 の表面にさらに触媒膜 3 を形成する 工程である。これにより、成長基板 50 が形成される。

10 ステップS104における配向成長工程は、図4(d)に示されるように、配向成長装置300により、シリコン膜2の表面にカーボンナノチューブ4…を配向成長させる工程である。

なお、カーボンナノチューブ4…は、触媒膜3を構成する物質の粒子を核と して取り込みつつ成長する。

配向成長工程は、主に、カーボンナノチューブを形成するための原料となる所 定の炭素含有化合物の気化ガス(蒸気)をマイナスの電荷にチャージし、その気 化ガスをマイナスイオン化する第1の工程と、マイナスの電荷にチャージされた 炭素含有化合物の気化ガスを、電界がかけられたアノード電極23とカソード電 極22の間に供給する第2の工程と、マイナスの電荷にチャージされた炭素含有 化合物の気化ガスを、アノード電極23に載置された成長基板50に作用させて 、カーボンナノチューブ4・・・を配向成長させる第3の工程と、により構成され ている。

25 カーボンナノチューブを形成するための原料となる所定の炭素含有化合物とは、例えば、カーボン(C)を含む有機物であり、例えば、メタノール、エタノール、1ーブタノール、1ーオクタノールなどを用いることができる。なお、本実施の形態においては、所定の炭素含有化合物(有機物)として、メタノールを用いた例について説明する。

25

まず、試料台としての電界発生装置20のアノード電極23の上面に、ステップS103の触媒膜形成工程において触媒膜3が形成された金属基板1(成長基板50)を載置する。

そして、図2に示される配向成長装置300の第1室301と第2室302及び接続部303内の空気を真空ポンプ等で抜き取るとともに、第1室301と第2室302及び接続部303内へ不活性ガス(アルゴン等)を供給し、不活性ガスで装置内へ満たすようにガス置換を行う。

次いで、図示しない原料タンクに貯蔵されたメタノールを、加熱することや高 真空にすることにより気化させた気化ガスであるメタノール蒸気M・・・を第1室 301に送り込む。

第1室301に送り込まれたメタノール蒸気M・・・は、図5に示されるように、マイナスイオン発生装置10のマイナス高圧電極12と接地電極13の間を通過する。メタノール蒸気M・・・が、マイナス高圧電極12と接地電極13の間を通過する際に、マイナス高圧電極12から放出された電子がメタノール蒸気M・・・・に衝突することにより、メタノール蒸気M・・・はマイナスの電荷にチャージされ、メタノールイオンMi・・・となる。ここで、マイナスの電荷にチャージされたメタノールイオンMi・・・は、接地電極13へ引き付けられるが、後から送り込まれるメタノール蒸気M・・・により、押し出されるように第1室301から送り出される。この工程が第1の工程である。

20 そして、メタノールイオンM i ・・・は、接続部303を通り、第2室302へ と送られる。

次いで、第2室302に送り込まれたメタノールイオンMi…は、図6に示されるように、電界発生装置20のカソード電極22とアノード電極23の間へ送られる。この際、電界発生装置20は、アノード電極23からカソード電極22へ向かう電界(図6中、矢印Aの向きの電界)をかけている。この工程が第2の工程である。

一また、図7に示されるように、高周波加熱器30が出力した高周波数の電磁波により、アノード電極23に渦電流が発生し、アノード電極23は加熱され高温(例えば、600 $^{\circ}$ ~1200 $^{\circ}$ )になる。そして、アノード電極23の上面に

載置された成長基板50はアノード電極23を介して加熱され、同様に高温になる。

電界発生装置20のカソード電極22とアノード電極23の間へ送られたメタノールイオンMi…は、マイナスの電荷にチャージされているので、アノード電極23からカソード電極22へ向かう電界の作用、クーロン力により、アノード電極23側へ引き寄せられる。そして、アノード電極23に載置された成長基板50にまで引き寄せられたメタノールイオンMi…が、成長基板50の金属基板1に形成された触媒膜3に接触する。成長基板50の金属基板1及び触媒膜3は、アノード電極23を介し、高周波加熱器30により高温(例えば、600℃~1200℃)に加熱されているので、メタノールイオンMi…は成長基板50(触媒膜3)上で熱分解する。この熱分解を行う反応時間は30分程度が好ましく、さらに好ましい反応時間は30分以上である。そして、図8に示されるように、メタノールイオンMi…に含まれるカーボンが成長基板50の金属基板1(触媒膜3)上に残され、熱分解により発生した水(H₂O)と水素(H₂

なお、メタノールイオンMi···は、成長基板50の表面で熱分解され、カーボンナノチューブ4···が形成される反応速度に応じて送られることが、反応効率の上では好適な条件である。また、そのように必要以上に過剰のメタノールイオンMi···が供給されないことは、装置の維持、管理における安全上好ましいことである。

このメタノールイオンMi···の熱分解が繰り返されることにより、成長基板50の金属基板1(触媒膜3)上にカーボンが蓄積される。そして、蓄積されるカーボンは、触媒膜3を構成する鉄などの粒子を触媒として取り込みつつ、カーボンナノチューブ4···を形成する。この工程が第3の工程である。

25 なお、カーボンが触媒との化学反応を起こすためには、最外郭電子の持つエネルギーが高くなる必要があるので、このような高温下での反応(カーボンナノチューブ形成工程)を行う必要がある。

カーボンナノチューブ4·・・が形成される成長基板50のシリコン膜2はアノード電極23を介し直流電源21によりプラスの電荷にチャージされているため

、カーボンナノチューブ4…もプラスの電荷にチャージされることになる。カソード電極22とアノード電極23の間には、アノード電極23からカソード電極22へ向かう電界(図6、図8中、矢印Aの向きの電界)がかけられているので、カーボンナノチューブ4…の先端部4bは、カソード電極22側の上方向に引き寄せられる。この電界の作用により、カーボンナノチューブ4…はその先端部4bが上方向に引っ張られながら形成され、成長する。そのため、カーボンナノチューブ4…は、成長基板50から略垂直方向に配向成長する。この際、カーボンナノチューブ4…は、触媒膜3を構成する触媒粒子を取り込みつつ成長する。

10 なお、カーボンナノチューブ4・・・は、アノード電極23からカソード電極2 2へ向かう電界の向きに配向成長するので、成長基板50がその電界と垂直に載 置されていれば、カーボンナノチューブ4・・・は、成長基板50の金属基板1か ら垂直方向に配向成長する。

このように、ステップS 1 0 4 において、カーボンナノチューブ4・・・が成長 15 基板 5 0 の金属基板 1 上に配向成長される。

ステップS 105 における成長膜除去工程は、図 4(e) に示されるように、成長膜除去装置 400 により、成長膜としてのシリコン膜 2 を除去する工程である。

シリコン膜2が、成長膜除去装置400に貯留されたシリコン溶解液により溶 20 解されて除去されることに伴い、シリコン膜2を介して金属基板1上に形成され たカーボンナノチューブ4・・・は、金属基板1の表面に配設される。

このようなシリコン溶解液により、シリコン膜2をゆっくり溶解することにより、シリコン膜2上のカーポンナノチューブ4…は、徐々に金属基板1上に落とし込まれて配設されるので、配向成長された形状を維持しつつ、カーボンナノチューブ4…は金属基板1の表面に配設される。

ステップS106における基板形成工程は、図4(f)に示されるように、基板形成装置500により、金属基板1の表面に配設されたカーボンナノチューブ4…の一端部4aを金属基板1に埋設し、金属基板1にカーボンナノチューブ4…を植設する工程である。

金属基板1が、例えば、銅(Cu)により構成されている場合、基板形成装置 500により金属基板1を融点(約1084℃)以上に加熱して熔解し、金属基板1の表面に配設されたカーボンナノチューブ $4\cdots$ の一端部4aが、所定の深さにまで沈み込ませるように埋設する。次いで、基板形成装置 500により金属基板1を冷却し、金属基板1を固化させてカーボンナノチューブ $4\cdots$ を金属基板1に固定するように植設する。

このように、金属基板 1 に植設されたカーボンナノチューブ4・・・は、例えば、直径は、数nm~十数nmで、長さは、 $1\mu m$ ~数十 $\mu m$ であり、100万~ 100億本/mm2 程度、形成されている。

10 このように、本発明にかかるカーボンナノチューブ製造装置1000を使用したカーボンナノチューブの製造方法によれば、メタノール蒸気M・・・をマイナスイオン発生器10によりマイナスの電荷にチャージしたメタノールイオンMi・・・を、電界中に置かれた成長基板50の表面で熱分解させることにより、カーボンナノチューブ4・・・を成長基板50の金属基板1の表面に配向成長させて、形成、製造することができる。そして、金属基板1にカーボンナノチューブ4・・・・を配向性よく配設することができる。

そして、本発明によれば、電界中でカーボンナノチューブを形成することにより、容易に配向性よくカーボンナノチューブを成長させることができる。

また、カーボンナノチューブ4…の原料としてのメタノールは、図示しない 原料タンクに貯蔵されており、熱分解を行いカーボンナノチューブ4…を形成 する必要分のメタノールイオンMi…が、高温に加熱されたアノード電極23 や成長基板50に供給されるので、供給過剰なメタノールが爆発、炎上すること を防止する上で、装置の維持、管理を行いやすい。特に、装置内の気体は不活性 ガスに置換されているので、メタノールが空気(酸素)と混合することがないの で、より安全である。

また、成長基板50の表面で熱分解させるメタノールイオンMi…は、カー-ボンナノチューブ4…が形成される反応速度に応じて送られるので、生成効率よくカーボンナノチューブ4…を製造することができる。

また、このように製造されたカーボンナノチューブ4・・・は、その一端部4

aが金属基板1に埋設されて、金属基板1の表面に略垂直に植設されてなるので、カーボンナノチューブ4・・・がその長さ方向に配向性よく、概平行に並ぶこととなる。このように配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブ4・・・によっては、殆ど全てのカーボンナノチューブ4・・・の長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界がカーボンナノチューブ4・・・の先端に集中し、そこに電子が局所的に集中するので、高効率に電子を放出することができ、抵抗値が低く、電流が流れやすくなって、電子の放出効率を向上させることができる。つまり、カーボンナノチューブ4・・・は、例えば、電子の放出を行う電子放出電極などに、好適に用いることができる。

## 10 〔第2の実施の形態〕

次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。なお、第1の実施の形態 と同一部分には同一符号を付し、異なる部分についてのみ説明する。

図9は、本発明の第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置 を示すプロック図である。

図9に示されるように、カーボンナノチューブ製造装置2000は、シリコン層であるシリコン基板5の表面に触媒膜3を形成して成長基板55を形成する触媒膜形成装置200と、触媒膜3の触媒作用を利用し、成長基板55(シリコン基板5)に複数のカーボンナノチューブ4…を配向成長させる配向成長装置300と、熔解した金属基板1Aに、成長基板55(シリコン基板5)の表面に配向成長されたカーボンナノチューブ4…の先端部4bを挿入し、カーボンナノチューブ4…を金属基板1Aに植設する基板形成装置550と、カーボンナノチューブ4…をシリコン基板5から分離する基板分離装置600等により構成されている。

基板形成装置550は、例えば、金属基板1Aを加熱し熔解したり、熔解した25 金属基板1Aを冷却し固化させたりする装置であるとともに、熔解した金属基板1Aに、シリコン基板5の表面に成長されたカーボンナノチューブ4…の先端部4bを埋設し、カーボンナノチューブ4…を金属基板1Aに植設する装置である。

基板分離装置600は、シリコン基板5からカーボンナノチューブ4…を分

離する装置であり、金属基板1Aにカーボンナノチューブ4···を配設する装置である。

次に、カーボンナノチューブ製造装置2000におけるカーボンナノチューブ の製造方法について説明する。

5 図10は、本発明の第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブ製造方法の製造工程を示すフロー図であり、図11は、図10の各製造工程(ステップ) に対応する説明図である。

図10に示されるように、第2の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法は、主に、シリコン基板5を用意する成長基板準備工程(ステップS201)と、シリコン基板5の表面に触媒膜3を形成する触媒膜形成工程(ステップS202)と、形成された触媒膜3を構成する触媒粒子を核として取り込みつつ、シリコン基板5の表面にカーボンナノチューブ4…を配向成長させる配向成長工程(ステップS203)と、熔解した金属基板1Aに、シリコン基板5の表面に配向成長されたカーボンナノチューブ4…の先端部4bを挿入し、その後、その金属基板1Aを固化させる基板形成工程(ステップS204)と、カーボンナノチューブ4…をシリコン基板5から分離する基板分離工程(ステップS205)と、の5工程(5ステップ)により構成されている。

ステップS201における成長基板準備工程は、図11(a)に示されるように、カーボンナノチューブ4…を形成するシリコン基板5の準備を行う工程である。

シリコン基板5は、例えば、n型シリコンにより構成される板状部材である。 ステップS202における触媒膜形成工程は、図11(b)に示されるように、触媒膜形成装置200により、シリコン基板5の表面に触媒膜3を形成して成長基板55を形成する工程である。

25 ステップS 2 0 3 における配向成長工程は、図1 1 (c) に示されるように、 配向成長装置 3 0 0 により、成長基板 5 5 のシリコン基板 5 の表面にカーボンナ ノチューブ 4 · · · を配向成長させる工程である。

カーボンナノチューブ4·・・は、図2に示される配向成長装置300により配向成長され、形成される。

チューブ植設装置ともいえる。

20

なお、配向成長工程におけるカーボンナノチューブ $4\cdots$ を配向成長させる方法は、第1の実施の形態のステップS104とほぼ同様であり、また、配向成長装置300は同様の装置であるので、説明は省略する。

ステップS204における基板形成工程は、図11(d)に示されるように、 基板形成装置550により、熔解した金属基板1Aに、シリコン基板5の表面に 配向成長されたカーボンナノチューブ4…の先端部4bを挿入し、その後、そ の金属基板1Aを固化させる工程である。

金属基板1Aは、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼などの導 電性物質により構成される。

10 金属基板1Aが、例えば、銅により構成されている場合、基板形成装置550により金属基板1Aを融点(約1084℃)以上に加熱して熔解し、配向成長工程(S203)においてシリコン基板5の表面に配向成長されたカーボンナノチューブ4…の先端部4bを、所定の深さにまで挿入する。次いで、基板形成装置550により金属基板1Aを冷却し、金属基板1Aを固化させてカーボンナノチューブ4…を金属基板1Aに固定するように植設する。この基板形成工程は、カーボンナノチューブ植設工程ともいえ、基板形成装置550はカーボンナノ

ステップS 2 0 5 における基板分離工程は、図1 1 (e) に示されるように、 基板分離装置 6 0 0 により、シリコン基板 5 からカーボンナノチューブ  $4\cdots$  を 分離し、金属基板 1 A にカーボンナノチューブ  $4\cdots$  を配設する工程である。

シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を分離する方法としては、例えば、基板分離装置600としての加熱装置によりシリコン基板5を加熱し、熔解したシリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を抜き取る方法がある。

また、シリコン基板 5 からカーボンナノチューブ 4 ・・・を分離する方法として 25 、例えば、基板分離装置 6 0 0 としてのレーザ照射装置により、シリコン基板 5 側に近い部分でカーボンナノチューブ 4 ・・・にレーザを照射することによりカーボンナノチューブ 4 ・・・を切断する方法がある。

また、シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を分離する方法として 、例えば、基板分離装置600としての磁石(電磁石あるいは永久磁石)により

、シリコン基板5に触媒として分布配置されている鉄或いは分離用に配置されている鉄を磁石に引き寄せることにより、シリコン基板5に力を加えてカーボンナノチューブ4…を分離する方法がある。

このように、金属基板 1 Aに植設されたカーボンナノチューブ4 …は、例えば、直径は、数 n m~十数 n mで、長さは、1  $\mu$  m~数十 $\mu$  m であり、1 0 0 万~ 1 0 0 億本 $\ell$  m  $\ell$  程度、形成されている。

このように、本実施の形態にかかるカーボンナノチューブの製造方法によれば、メタノール蒸気M・・・をマイナスイオン発生器10によりマイナスの電荷にチャージしたメタノールイオンMi・・・を、電界中に置かれた成長基板55のシリコン基板5の表面で熱分解させることにより、カーボンナノチューブ4・・・をシリコン基板5の表面に配向成長させた後、金属基板1Aに植設することにより、カーボンナノチューブ4・・・を形成、製造することができる。そして、本発明によれば、電界中でカーボンナノチューブを形成することにより、容易に配向性よくカーボンナノチューブを成長させることができる。

15 特に、シリコン基板5の表面に配向成長させたカーボンナノチューブ4…を 金属基板1Aに植設し、移植するので、高価なシリコン基板5を複数回にわたっ て使用することができることとなって、製造コストを抑えることができる。

また、成長基板50のシリコン基板5の表面で熱分解させるメタノールイオンMi…は、カーボンナノチューブ4…が形成される反応速度に応じて送られるので、生成効率よくカーボンナノチューブ4…を製造することができるとともに、そのようにカーボンナノチューブ4…を形成する必要分のメタノールイオンMi…が、高温に加熱されたアノード電極23や金属基板1に供給されるので、供給過剰なメタノールが爆発、炎上することを防止する上で、装置の維持、管理を行いやすく、安全である。

25 次に、第2の実施の形態の別の実施の形態について説明する。

図12は、第2の実施の形態の別の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造工程の説明図である。

図12に示されるように、第2の実施の形態の別の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法は、主に、シリコン基板5を用意する成長基板準備工

…の側面周囲を覆う金属膜111aを蒸着する金属膜蒸着工程(図12(d))と、熔解した金属基板1Aに、カーボンナノチューブ4…の先端部4bを挿入し、その後、その金属基板1Aを固化させる基板形成工程(図12e))と、カーボンナノチューブ4…をシリコン基板5から分離する基板分離工程(図12(f))と、金属膜111aを除去する金属膜除去工程(図12(g))と、の7

10 工程により構成されている。

-図1-2-(a) に示される成長基板準備工程は、カーボンナノチューブ4…を 形成するシリコン基板5の準備を行う工程である。

シリコン基板5は、例えば、n型シリコンにより構成される板状部材である。

図12(b)に示される触媒膜形成工程は、触媒膜形成装置200により、シ

15 リコン基板5の表面に触媒膜3を形成して成長基板55を形成する工程である。

図12(c)に示される配向成長工程は、配向成長装置300により、成長基板55のシリコン基板5の表面にカーボンナノチューブ4…を配向成長させる工程である。

カーボンナノチューブ4…は、図2に示される配向成長装置300により配20 向成長され、形成される。

なお、配向成長工程におけるカーボンナノチューブ $4\cdots$ を配向成長させる方法は、第1の実施の形態のステップS104とほぼ同様であり、また、配向成長装置300は同様の装置であるので、説明は省略する。

図12(d)に示される金属膜蒸着工程は、例えば、金属膜蒸着装置により、

25 カーボンナノチューブ4…の側面周囲及びシリコン基板5の表面に金属膜11 1 a を蒸着する工程である。なお、金属膜蒸着装置は、触媒膜形成装置200と 同様の装置であり、例えば、真空蒸着装置、分子線蒸着(MBE)装置、イオン プレーティング装置、イオンビーム蒸着装置、スパッタリング装置、メッキ装置 である。

そして、金属膜蒸着装置は、シリコン基板5の表面側に、導電性の金属、例えば、アルミニウムや銅、銀、ニッケルなどの金属膜111aを数nm~数百nmの厚さに蒸着する。

なお、この金属膜111aは、カーボンナノチューブ4・・・を完全に**覆**うこと はなく、カーボンナノチューブ4・・・の先端部4bは金属膜111a表面に突出 している。

図12(e)に示される基板形成工程は、基板形成装置550により、熔解した金属基板1Aに、シリコン基板5の表面に配向成長されたカーボンナノチューブ4…の先端部4bを挿入し、その後、その金属基板1Aを固化させて、カーボンナノチューブ4…を金属基板1Aに植設する工程である。金属基板1Aは、例えば、銅、アルミニウム、クロム、ステンレス鋼などの導電性物質により構成される。

なお、カーボンナノチューブ4を金属膜111aで覆う金属膜蒸着処理を予め 行うことにより、熔解した金属基板1Aがカーボンナノチューブ4に接合し易く 15 なる。この現象はハンダ付けなどのいわゆるヌレ現象と同様であり、一度でも蒸 着などでカーボンナノチューブ4に金属が付着すると、熔解した金属基板1Aは 容易にカーボンナノチューブ4に付着しやすくなるので、その現象を利用するこ とにより、好適にカーボンナノチューブ4…を金属基板1Aに植設する。

図12(f)に示される基板分離工程は、基板分離装置600により、シリコン基板5からカーボンナノチューブ4…を分離し、金属基板1Aにカーボンナノチューブ4…を配設する工程である。なお、その方法は、第2の実施の形態と同様であるので、説明は省略する。

図12(g)に示される金属膜除去工程は、金属膜除去装置により、金属膜111aを除去する工程である。

25 金属膜除去装置は、例えば、金属膜1111aを溶解する装置であり、金属膜除去装置に貯留された金属膜溶解液(例えば、塩酸、硝酸、硫酸など)により、金属膜1111aを選択的に溶解する。

なお、金属膜溶解液は、金属膜111aを構成する金属と、金属基板1Aを構成する金属の組み合わせに応じて、金属膜111aを選択的に溶解するものを用

いることが好ましい。また、金属膜溶解液の種類に応じて、金属膜111aを構成する金属と、金属基板1Aを構成する金属の組み合わせを考慮して形成することが好ましい。

このように、金属基板 1 Aに植設されたカーボンナノチューブ 4 … は、例えば、直径は、数 n m~十数 n mで、長さは、1  $\mu$  m~数十 $\mu$  m であり、1 0 0 万~ 1 0 0 億本 $\ell$  mm² 程度、形成されている。

このようなカーボンナノチューブの製造方法によっても、容易に配向性よくカーボンナノチューブを成長させることができる。そして、金属基板1Aにカーボンナノチューブ4…を配向性よく配設することができる。

10 なお、図12(g)に示される金属基板1Aには、その金属基板1Aの片面側にカーボンナノチューブ4…が露出するように配設されているが、金属基板1Aの両面側にカーボンナノチューブ4…が露出するように配設されるようにしてもよい。

例えば、第2の実施の形態の別の実施の形態であるカーボンナノチューブの製造工程における基板分離工程(図12(f)参照)において形成された、図13(a)に示されるような、金属基板1Aと金属膜111aの2層間にわたるようにカーボンナノチューブ4…が埋設された部材を、所定の溶解液(例えば、塩酸、硝酸、硫酸など)に浸漬し、金属基板1Aと金属膜111aとを所定量溶解することにより、図13(b)に示されるように、金属基板1Aの両面側にカーボンナノチューブ4…が露出するようにすることができる。なお、カーボンナノチューブ4…は、金属基板1Aを貫通するようにその両面側に露出している

カーボンナノチューブ4…が金属基板1Aなどの表面から露出する程度は、 金属基板1Aや金属膜111aを溶解する程度により調整することができる。そ して、各カーボンナノチューブ4…は、金属基板1Aなどの表面から適当な寸 法突出し、露出するようになっている。

なお、溶解液は、金属基板1Aと金属膜111aとをともに溶解することができる溶解液でもよく、また、金属基板1Aと金属膜111aとをそれぞれ溶解する複数種類の溶解液であってもよい。

このような、図13(b)に示される、金属基板1Aの両面側にカーボンナノチューブ $4\cdots$ が露出する部材の利用分野について説明する。

カーボンナノチューブ4は、電界中において電子eを放出する物質として知られており、電子放出電極として利用されることがある。

5

10

15

20

25

この電子を放出する現象は、一般に電界放出と呼ばれる現象であり、固体表面に強い電界がかかると、電子を固体内に閉じこめている表面のポテンシャル障壁が低く且つ薄くなり、電子がトンネル効果により真空中に放出される現象である。特に、曲率半径が小さい物質が電界中に置かれると、曲率半径が小さい尖った領域に電荷が集中し、電子の放出が容易になる。これは、電荷の先端集中現象といわれる放電工学ではよく知られた現象である。特に、ダイヤモンド構造(diamond structure)の物質は負性電子親和力(Negative Electron Affinity)があり、伝導電子が容易に放出される性質を有する。

このようなダイヤモンド構造的物質には、カーボンナノチューブ4のように、主に炭素原子より構成されるものが挙げられる。このカーボンナノチューブ4は直径が小さい細い物質なので電荷の先端集中現象によりカーボンナノチューブ4内の電子はクーロンカにより最もプラス電位に近い領域に集中する。ここで、カーボンナノチューブ4に加えられる電界が電子放出のしきい値よりも大きい場合には、カーボンナノチューブ4の曲率半径が小さい先端部に集中した電子の一部が空間に放出される。また、このカーボンナノチューブ4は直径が数ナノメートルの極めて細いチューブ状物質であり、弱い電界でも電子の放出が起こる。

カーボンナノチューブ4の電子放出量はカーボンナノチューブ4の温度に比例して指数関数的に増加する。従って、カーボンナノチューブ4から多量に電子を放出させるには、図14に示すように熱源Hを用いてカーボンナノチューブ4の温度を上昇させることによりカーボンナノチューブ4の内部の電子が持つエネルギーを増加する必要がある。カーボンナノチューブ4の中を熱は非常に高速に伝導するので、熱源Hからの熱エネルギーが金属膜111aや金属基板1Aを介して間接的にカーボンナノチューブ4に伝えられる場合よりも、カーボンナノチューブ4に直接的に熱が伝導される場合の方が電子放出の効率を向上させることができる。従って、電子放出電極としての最適な構造は、図14に示すように、電

極を貫通するようにその電極の両面にカーボンナノチューブ4が露出する構造である。

図14に示すように、金属膜111a側の面に突出して配置されるカーボンナノチューブ4を熱源Hにより直接的に加熱し、金属基板1A側の面に露出して配置されたカーボンナノチューブ4から電子を放出する場合、熱エネルギーが効率よく電子の運動エネルギーに変換される。カーボンナノチューブ4の先端から電子を持続的に放出するためには、金属基板1A等を経由して電子をカーボンナノチューブ4に供給する必要がある。供給される電子は、カーボンナノチューブ4から放出された電子が、電子収集電極や負荷抵抗を経由して電子放出電極に再び10帰還したものである。図14に示す電子放出と電子供給が持続的に繰り返すならば、電子は循環することとなり消費されない。この電子が負荷抵抗を通過する際に電子の運動エネルギーが熱エネルギーとして外部に放出されるが、この放出エネルギーに相当する熱エネルギーは熱源Hから供給されるので、エネルギーの保存則は成立する。

15 例えば、熱源として自動車のエンジンから発生する熱エネルギーや、焼却炉に おいてゴミなどが燃焼される際に発生する熱エネルギーなど、排熱のエネルギー を有効に利用することができる。このような排熱のエネルギーを有効に利用する 技術は、持続的に地球環境を保持するためには必要な技術である。

#### [第3の実施の形態]

20 次に、本発明の第3の実施の形態について説明する。なお、第1、第2の実施 の形態と同一部分には同一符号を付し、異なる部分についてのみ説明する。

図15は、本発明の第3の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造装置を示すプロック図である。

図15に示されるように、カーボンナノチューブ製造装置3000は、シリコン層であるシリコン基板5の表面に触媒膜3を形成して成長基板55を形成する触媒膜形成装置200と、触媒膜3の触媒作用を利用し、成長基板55(シリコン基板5)に複数のカーボンナノチューブ4…を配向成長させる配向成長装置300と、配向成長させたカーボンナノチューブ4…の先端部4b側に金属膜111aを蒸着する金属膜蒸着装置700と、蒸着した金属膜111aにさらに

金属層111bをメッキする金属層メッキ装置800と、カーボンナノチューブ4…をシリコン基板5から分離する基板分離装置600等により構成されている。

このカーボンナノチューブ製造装置3000におけるカーボンナノチューブの 製造方法について説明する。

図16は、本発明の第3の実施の形態におけるカーボンナノチューブ製造方法の製造工程を示すフロー図であり、図17は、図16の各製造工程(ステップ)に対応する説明図である。

図16に示されるように、第3の実施の形態におけるカーボンナノチューブの 製造方法は、主に、シリコン基板5を用意する成長基板準備工程(S301)と 、シリコン基板5の表面に触媒膜3を形成する触媒膜形成工程(S302)と、 形成された触媒膜3を構成する触媒粒子を核として取り込みつつ、シリコン基板 5の表面にカーボンナノチューブ4…を配向成長させる配向成長工程(S30 3)と、配向成長させたカーボンナノチューブ4…の先端部4b側に金属膜1 15 11aを蒸着する金属膜蒸着工程(S304)と、蒸着した金属膜111aにさらに金属層111bをメッキする金属層形成工程としての金属層メッキ工程(S305)と、カーボンナノチューブ4…をシリコン基板5から分離する基板分 離工程(S306)と、の6工程(6ステップ)により構成されている。

ステップS301における成長基板準備工程は、図17(a)に示されるよう 20 に、カーボンナノチューブ4…を形成するシリコン基板5の準備を行う工程で ある。

シリコン基板5は、例えば、n型シリコンにより構成される板状部材である。 ステップS302における触媒膜形成工程は、図17(b)に示されるように、触媒膜形成装置200により、シリコン基板5の表面に触媒膜3を形成して成長基板55を形成する工程である。

ステップS303における配向成長工程は、図17(c)に示されるように、一配向成長装置300により、成長基板55のシリコン基板5の表面にカーボンナノチューブ4…を配向成長させる工程である。

カーボンナノチューブ4・・・は、図2に示される配向成長装置300により配

15

20

25

向成長され、形成される。

なお、配向成長工程におけるカーボンナノチューブ $4\cdots$ を配向成長させる方法は、第1の実施の形態のステップS104とほぼ同様であり、また、配向成長装置300は同様の装置であるので、説明は省略する。

ステップS304における金属膜蒸着工程は、図17(d)に示されるように、金属膜蒸着装置700により、カーボンナノチューブ4…の先端部4b側に金属膜111aを蒸着する工程である。なお、金属膜蒸着装置700は、触媒膜形成装置200と同様の装置であり、例えば、真空蒸着装置、分子線蒸着(MBE)装置、イオンプレーティング装置、イオンビーム蒸着装置、スパッタリング装置、メッキ装置である。

そして、金属膜蒸着装置700は、カーボンナノチューブ4…の先端部4b側に、例えば、アルミニウムやニッケル、銅の金属膜111aを数nm~数百nmの厚さに蒸着する。

ステップS305における金属層メッキ工程は、図17(e)に示されるように、金属層メッキ装置800により、蒸着した金属膜111aにさらに金属層111bをメッキする工程である。なお、金属層メッキ装置800は、一般的なメッキ装置を適用することができる。

なお、金属層メッキ装置 8 0 0 によるメッキは銅メッキに限らず、金、インジウム、銀、ニッケル合金 (Pure Ni, Ni-Fe系, Ni-Cr系, Ni-Cu系)、コパルト合金 (Pure Co, Co-Ni系, Co-Cr系, Co-Fe系)、鉄合金 (Pure Fe, Fe-Cr系,

Fe-Ta系)、アルミニウム合金 (Pure Al, Al-Cu系, Al-Ti系, Al-Nd系) などの 金属によるメッキであってもよい。

ステップS 3 0 6 における基板分離工程は、図17 (f) に示されるように、 基板分離装置 6 0 0 により、シリコン基板 5 からカーボンナノチューブ 4 …を 分離し、 金属基板 (金属膜 1 1 1 a、 金属層 1 1 1 b) にカーボンナノチューブ 4 …を配設する工程である。

シリコン基板5からカーボンナノチューブ4・・・を分離する方法としては、第2の実施の形態で説明した方法の他、例えば、シリコン基板5に大電流を流してシリコン基板5を高温にして、カーボンナノチューブ4・・・が剥がれ易くして分離する方法や、超音波をシリコン基板5に作用させることによりカーボンナノチューブ4・・・を剥がれ易くして分離する方法などがある。

このように、金属膜 $1\,1\,1\,a$ と金属層 $1\,1\,1\,b$ により構成される金属基板に植設されたカーボンナノチューブ $4\cdots$ は、例えば、直径は、数 $n\,m$ ~十数 $n\,m$ で、長さは、 $1\,\mu\,m$ ~数十 $\mu\,m$ であり、 $1\,0\,0\,$ 万~ $1\,0\,0\,$ 億本 $/\,mm^2$ 程度、形成されている。

このような装置、方法であっても、第1、第2の実施の形態と同様に、好適に カーボンナノチューブ4を形成することができる。そして、金属基板にカーボン ナノチューブ4…を配向性よく配設することができる。

なお、図17 (e) に示される金属層メッキ工程により、金属層111bが形 20 成されたシリコン基板5のカーボンナノチューブ4を再び配向成長装置300に より成長させてもよい。

#### [第4の実施の形態]

15

次に、本発明の第4の実施の形態について説明する。なお、第1から第3の実施の形態と同一部分には同一符号を付し、異なる部分についてのみ説明する。

- 25 図18、図19は、本発明の第4の実施の形態におけるカーボンナノチューブ の製造工程の説明図である。
  - 図18、19に示されるように、第4の実施の形態におけるカーボンナノチューブの製造方法は、本発明の第3の実施の形態において製造された、図17(f)に示される金属膜111aと金属層111bとからなる金属基板にカーボンナ

15

20

25

ノチューブ4…が配設されたカーボンナノチューブ基板 (CNT基板)をもとに、より多くのCNT基板を製造するようにカーボンナノチューブを製造する方法である。

図18(a)は、第3の実施の形態において製造されたCNT基板である。

このCNT基板を、配向成長装置300の所定の位置(電界発生装置20のア ノード基板23上)に載置し、第2の配向成長工程としてCNT基板に配設され たカーボンナノチューブ4…の先端部から、さらにカーボンナノチューブ4… を配向成長させる(図18(b)参照)。

次いで、第2の実施の形態における金属膜蒸着工程(図12(d)参照)と同10様に、例えば、金属膜蒸着装置により、第2の金属層形成工程としてカーボンナノチューブ4・・・の側面周囲及び金属膜111aの表面に金属層111bを蒸着する(図18(c)参照)。

そして、さらに、配向成長装置300によりカーボンナノチューブ4…を配向成長させ(図18(d)参照)、そのカーボンナノチューブ4…の側面周囲及び金属層111bの表面に、金属膜蒸着装置によって金属層111bを蒸着する(図18(e)参照)。

このように、カーボンナノチューブ4・・・の配向成長と、金属層111bの蒸着を繰り返すことにより、図19(f)に示されるように、カーボンナノチューブ4・・・をより長く配向成長させるとともに、厚い金属層111bにより覆ったCNT基板状のものを形成する。

そして、図19 (f) に示されるCNT基板状のものの、厚い金属層111b 部分をカーボンナノチューブ4の配向成長方向と垂直に、ダイヤモンドカッターなどを有する切断装置によって、所定の厚さに切断する(図19 (g) 参照)。

次いで、図19(g)に示される切断片の金属層111bの切断面側を、例えば、金属層除去装置により、所定の厚み分除去する。金属層除去装置は、例えば、金属層111bを溶解する装置であり、金属層除去装置に貯留された金属層溶解液(例えば、塩酸、硝酸、硫酸など)により、金属層111bを溶解する。

そして、金属層111bを所定の厚み分溶解して除去することにより、金属層111bからカーボンナノチューブ4…が所定の長さ露出する(図19(h)

参照)。

10

このように、金属層111bからカーボンナノチューブ4…が所定の長さ延出した、金属層111bとカーボンナノチューブ4…とからなる図19(h)に示されるようなCNT基板を形成することができる。

5 このように、金属層 $1\,1\,1\,b$ により構成される金属基板に配設されたカーボンナノチューブ $4\cdots$ は、例えば、直径は、数 $n\,m$ ~十数 $n\,m$ で、長さは、 $1\,\mu\,m$ ~数十 $\mu\,m$ であり、 $1\,0\,0\,$ 万~ $1\,0\,0\,$ 億本 $/\,m\,m^2$ 程度、形成されている。

このような方法であっても、第1から第3の実施の形態と同様に、好適にカーボンナノチューブ4を形成することができる。そして、金属基板にカーボンナノチューブ4…を配向性よく配設することができる。

特に、金属基板(金属膜111a、金属層111b)にカーボンナノチューブ4・・・が配設されたCNT基板をもとに、カーボンナノチューブ4・・・の配向成長と、金属層111bの蒸着(積層)を繰り返すことにより、より多くのCNT基板(金属層111bとカーボンナノチューブ4とからなるCNT基板)を形成することができる。

また、高価なシリコン基板を製造工程に必要としないので、製造コストを抑えることができる。

また、スパッタリング装置などの触媒膜形成装置により、触媒膜を形成する工程を必要としないので、製造コストを抑えることができる。

20 特に、図19(f)に示されるようなCNT基板状のものを応用することにより、非常に長いカーボンナノチューブ4…入りの銅線(金属層111bを銅により構成した場合)を製造することができる。その銅線(導線)における送電方向にカーボンナノチューブ4…が配向よく配設されていることにより、超低抵抗の導線とすることができ、電力の送電損失を大幅に低下させることができる導線となる。

なお、図19(g)に示される切断片の金属層111bの切断面側を、金属層 一除去装置により、所定の厚み分溶解する際、図19(h)に示されるように、一 方の切断面側を溶解することに限らず、図19(i)に示されるように、金属層 111bの両面を溶解し、金属層111bを貫通するようにその金属層111b の両面にカーボンナノチューブ4が露出する構造のCNT基板とするようにして もよい。

このように、本発明にかかるカーボンナノチューブの製造装置、製造方法を用いれば、生産効率よく、配向性に優れたカーボンナノチューブ4…を製造することができる。また、このカーボンナノチューブの製造装置は、カーボンナノチューブ4…の原料としてメタノールを用いる場合であっても、メタノールが爆発、炎上することを防止する上で、装置の維持、管理を行いやすい。

なお、以上の実施の形態においては、原料としての有機物をメタノールを例に 説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、有機物は、カーボン(C) )を含む有機物であればよく、例えば、エタノール、1ープタノール、1ーオク タノールなどを用いてもよい。

なお、使用する有機物の種類により、様々な種類、形状のカーボンナノチュー ブを形成することができる。

また、その他、具体的な細部構造等についても適宜に変更可能であることは勿 15 論である。

例えば、カーボンナノチューブを成長させるとき、場所による不均一をなくす ために、成長基板を回転させるようにしてもよい。

例えば、装置内のガス置換を不活性ガス(アルゴン)置換するのでなく、窒素 ガス置換をしてもよい。

20

10

#### 産業上の利用可能性

本発明のカーボンナノチューブ製造装置を用いるカーボンナノチューブ製造方法によっては、気相中、電界の作用により、カーボンナノチューブを電界の向きに成長させて、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。従って、従来のアルコール溶液にシリコン基板を浸漬させてカーボンナノチューブを形成させるものよりも、より維持、管理が容易で、配向性よくカーボンナノチューブを製造することができる。

配向性よく並んだ複数のカーボンナノチューブによっては、殆ど全てのカーボンナノチューブの長さ方向に電界を加えることが可能になり、電界がカーボンナ

ノチューブの先端に集中し、そこに電子が局所的に集中する。そして、カーボンナノチューブの先端から高効率に電子を放出することができ、電子の放出効率を向上させることができる。

従って、カーボンナノチューブから電子を放出させる電子放出電極として利用 することができ、電子放出電極から放出させた電子を循環させて、電流を発生さ せる発電装置に適用することができる。

#### 請求の範囲

- 1. 複数のカーボンナノチューブを成長基板に略垂直に配向成長させる配向成長手段を備えるカーボンナノチューブ製造装置において、
- 5 前記配向成長手段は、

20

所定の炭素含有化合物の気化ガスをイオン化するイオン化手段と、

電界を発生する電界発生手段と、

前記電界発生手段により発生された電界内に配置される前記成長基板を加熱する加熱手段と、を備え、

- 10 前記イオン化手段によりイオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスを、前 記電界発生手段により発生された電界内を通過させることにより、前記炭素含有 化合物の気化ガスを前記成長基板に接触させるように構成したことを特徴とする カーボンナノチューブ製造装置。
- 2. 前記成長基板は、シリコン又はシリコン化合物を有するシリコン層の表面 15 に触媒膜が形成された基板であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナ ノチューブ製造装置。
  - 3. 前記イオン化手段は、マイナスイオン発生器を備え、 前記マイナスイオン発生器により、前記炭素含有化合物の気化ガスに電子を付 与し、前記炭素含有化合物の気化ガスをマイナスの電荷にチャージすることを特 徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ製造装置。
  - 4. 請求項1~3の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ製造装置において、

所定の金属基板の表面に成長膜を形成し、前記成長膜の表面に触媒膜を形成して前記成長基板を形成する成長基板形成手段と、

25 前記配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、前記成長膜を除去する成長膜除去手段と、

前記金属基板を熔解し、前記金属基板の表面に配設された前記カーボンナノチューブの一端部を前記金属基板に埋設し、その後、前記金属基板を固化させる基板形成手段と、

を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ製造装置。

5. 請求項1~3の何れか一項に記載のカーボンナノチューブ製造装置において、

シリコン基板の表面に触媒膜を形成して前記成長基板を形成する成長基板形成 手段と、

前記配向成長手段によるカーボンナノチューブの配向成長後、熔解した金属内に、前記カーボンナノチューブの先端部を挿入し、その後、前記金属を固化させて金属基板を形成する金属基板形成手段と、

前記カーボンナノチューブを前記シリコン基板から分離する分離手段と、

10 を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ製造装置。

6. 所定の金属基板の表面に成長膜を形成する成長膜形成工程と、

前記成長膜形成工程により形成された前記成長膜の表面に所定の触媒からなる 触媒膜を形成する触媒膜形成工程と、

前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定 15 の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長膜を介して前記金属 基板の表面に略垂直に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工 程と、

前記成長膜を除去し、前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブを前記金属基板の表面に配設する成長膜除去工程と、

20 前記金属基板を熔解し、前記金属基板の表面に配設された前記カーボンナノチューブの一端部を前記金属基板に埋設し、その後、前記金属基板を固化させる基板形成工程と、

を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

7. 所定の成長基板の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成 25 工程と、

前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定 の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長基板の表面に略垂直 に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程と、

所定の金属基板を熔解し、熔解した前記金属基板内に、前記配向成長工程によ

り配向成長された前記カーボンナノチューブの先端部を挿入し、その後、前記金 属基板を固化させるカーボンナノチューブ植設工程と、

前記カーボンナノチューブを前記成長基板から分離する基板分離工程と、 を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

5 8. 所定の成長基板の表面に所定の触媒からなる触媒膜を形成する触媒膜形成 工程と、

前記触媒膜形成工程により形成された前記触媒膜を構成する前記触媒と、所定 の炭素含有化合物の気化ガスとを触媒反応させて、前記成長基板の表面に略垂直 に複数のカーボンナノチューブを配向成長させる配向成長工程と、

10 前記配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの先端部側 に所定の金属膜の層を蒸着する金属膜蒸着工程と、

前記金属膜蒸着工程により形成された前記金属膜に、所定の金属層を形成する金属層形成工程と、

前記カーボンナノチューブを前記成長基板から分離する基板分離工程と、

- 15 を備えることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
  - 9. 前記基板分離工程において、前記成長基板から分離した前記カーボンナノチューブを配向成長させる第2の配向成長工程と、

前記第2の配向成長工程により配向成長された前記カーボンナノチューブの側面および前記カーボンナノチューブの後端部が埋設される前記金属膜の表面に、

20 所定の金属層を形成する第2の金属層形成工程と、

前記第2の金属層形成工程により形成され積層された前記金属層を、前記カーボンナノチューブが配向成長した方向と交わる方向に切断し、所定の厚みの切断片を形成する金属層スライス工程と、

前記金属層スライス工程により形成された前記切断片の金属層を、前記カーボ 25 ンナノチューブが配向成長した方向に所定量除去し、前記カーボンナノチューブ を所定量露出する金属層除去工程と、

を備えることを特徴とする請求項8に記載のカーボンナノチューブの製造方法

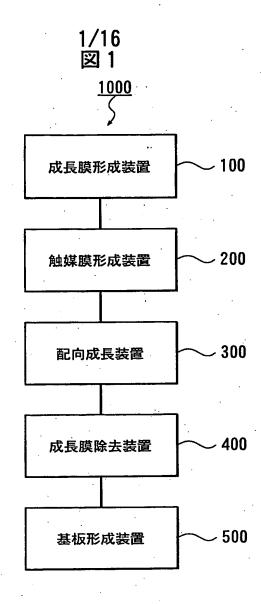
10. 前記配向成長工程は、

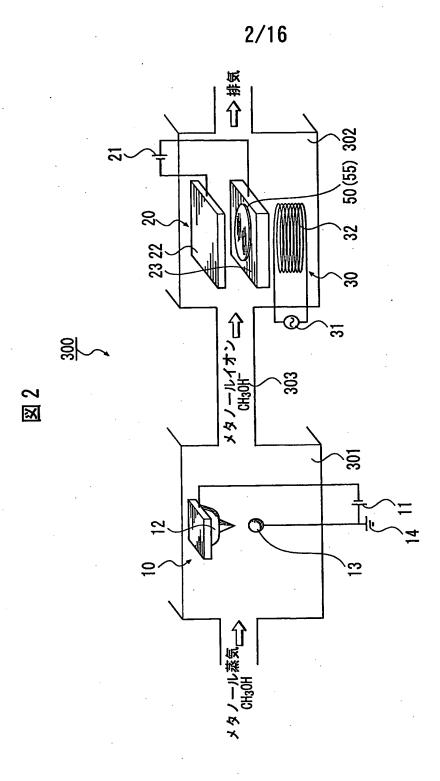
所定の炭素含有化合物の気化ガスをイオン化するイオン化工程と、

前記イオン化工程により、イオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスに電界を作用させる電界作用工程と、

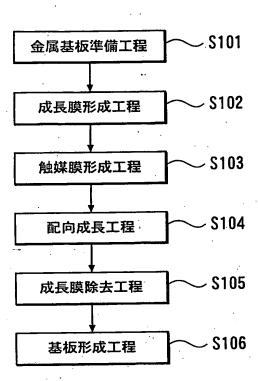
前記金属基板又は前記成長基板を加熱する加熱工程と、を備え、

5 前記電界作用工程において、イオン化された前記炭素含有化合物の気化ガスに 電界を作用させることで、前記炭素含有化合物の気化ガスを前記金属基板又は前 記成長基板に接触させて、前記金属基板又は前記成長基板の表面に略垂直に複数 のカーボンナノチューブを配向成長させることを特徴とする請求項6~9の何れ か一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。 WO 2005/007571

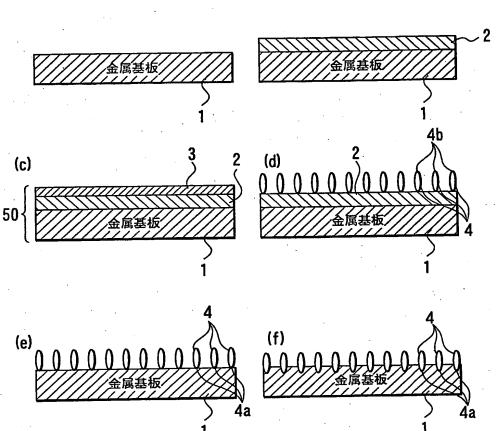




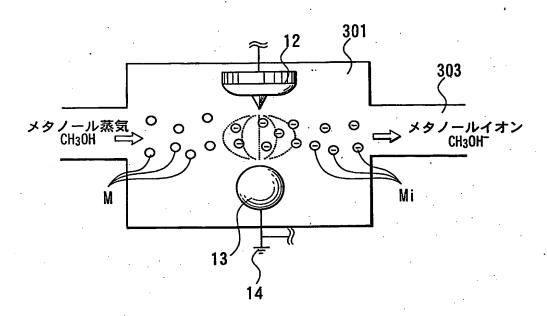


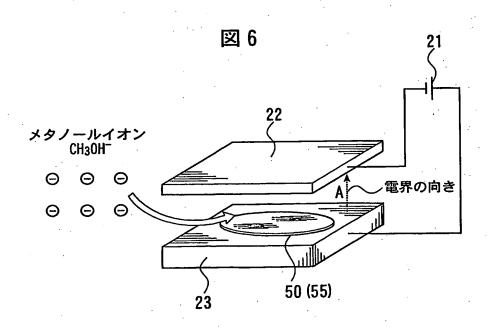


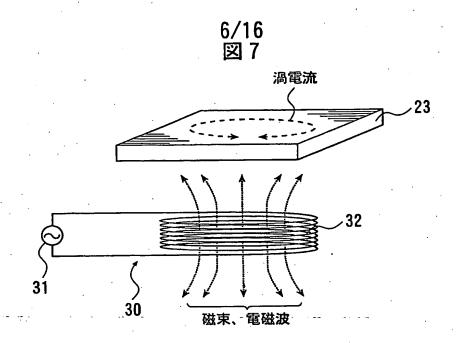
(a) (b)

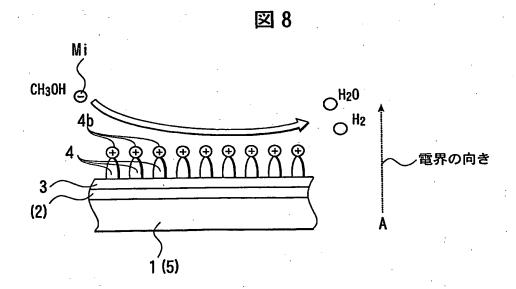


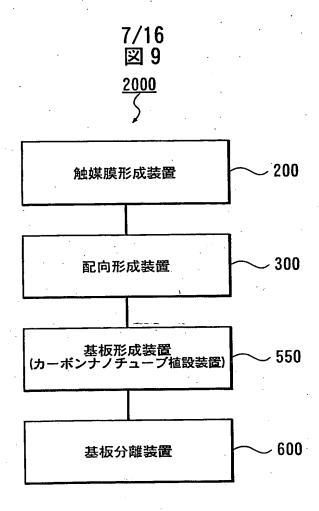




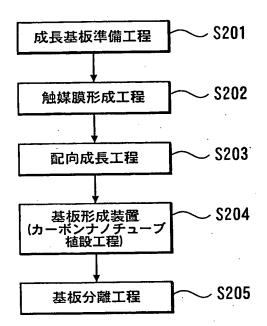








8/16 図 10



9/16 図 11

